

DE2136396

Publication Title:

Recovering anhydrous acrylic acid

Abstract:

Acrylic acid practically devoid of water, acrolein, formaldehyde and acetic acid is obtained at particularly low cost by coun

29c

tercurrent scrubbing and quenching of the reaction gas formed in the catalytic oxidation of propylene and/or acrolein with a high-boiling, extremely hydrophobic solvent followed by processing of the extract.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

⑤1

Int. Cl.: C 07 c, 57/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 12 o, 21

⑩

⑪

⑪

⑪

⑪

Offenlegungsschrift 2136396

Aktenzeichen: P 21 36 396.2-42

Anmeldetag: 21. Juli 1971

Offenlegungstag: 8. Februar 1973

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: —

③3

Land: —

③1

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Gewinnung wasserfreier Acrylsäure

⑤1

Zusatz zu: —

⑤2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦2

Als Erfinder benannt: Dümbgen, Gerd, Dr., 6701 Dannstadt; Engelbach, Heinz, Dr., 6703 Limburgerhof; Frey, Walter, Dr., 6800 Mannheim; Krabetz, Richard, Dr., 6719 Kirchheim; Lebert, Ulrich, Dr.; Spitzl, Hermann, Dipl.-Ing.; Thießen, Fritz, Dr.; Willersinn, Carl-Heinz, Dr.; 6700 Ludwigshafen

Rechercheantrag gemäß § 28 a PatG ist gestellt

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

⑤6

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DT-OS 1 568 937

FR-PS 1 558 432

US-PS 3 555 082

DT 2136396

Unser Zeichen: O.Z. 27 609 Ze/AR

6700 Ludwigshafen, 16. 7. 1971

Verfahren zur Gewinnung wasserfreier Acrylsäure

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung wasserfreier Acrylsäure aus den Reaktionsabgasen, wie sie bei der Oxidation von Propylen und/oder Acrolein anfallen.

Neben der Reppe-Synthese ist heute zur Herstellung von Acrylsäure die Gasphasenoxidation von Propylen oder Acrolein interessant. Die Oxidation des Propylens und/oder Acroleins erfolgt mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart von Katalysatoren (z.B. Oxide der Elemente, Molybdän, Chrom, Vanadium, Tellur) bei erhöhter Temperatur. Aus Gründen der Sicherheit und der besseren Beherrschung der freiwerdenden Reaktionswärme werden die Mischungen der Reaktionspartner mit Inertgasen oder Wasserdampf verdünnt. Dadurch entsteht nach der Umsetzung ein gasförmiges Reaktionsgemisch, das neben nicht umgesetztem Propylen und/oder Acrolein unter anderem die gewünschte Acrylsäure, jedoch auch wechselnde Mengen Wasserdampf, Kohlenoxide, Stickstoff, Sauerstoff, Essigsäure, Formaldehyd und Maleinsäureanhydrid enthält. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens hängt in starkem Maße davon ab, wie die Acrylsäure aus dem Gasgemisch gewonnen und gereinigt, insbesondere wie das Wasser abgetrennt wird. Hierzu ist aus der Literatur eine Reihe von Möglichkeiten bekannt.

Die britischen Patentschriften 948 687 und 953 763 lehren unter anderem die Gewinnung wässriger Acrylsäurelösungen durch indirekte oder direkte Kühlung der Reaktionsgase (quenchen). Ähnliche Verfahrensweisen werden in der deutschen Patentschrift (Patentanmeldung K 69 986 IVb/120) geschildert. Als erhebliche Nachteile dieser Arbeitsweisen sind der Anfall der Acrylsäure als verdünnte, maximal 45 %ige wässrige Lösung zu nennen. Aber auch der Gehalt dieser Lösung an Acrolein, Essigsäure und Formaldehyd tritt nachteilig in Erscheinung. Die Abtrennung dieser im wesentlichen flüssigen Komponenten erfordert bei diesen Arbeitsweisen einen großen Aufwand bei der destillativen und/oder extraktiven Reinigung der Acrylsäure.

209886/1264

2136396

Die Lehre der DOS 1 568 937 bedeutet insofern einen gewissen Fortschritt, als ein Teil dieser Nachteile vermieden werden kann. Bei diesem Verfahren wird das 300 bis 600°C heiße Reaktionsgas aus der Propylen- oder Acroleinoxidation zunächst ohne Kondensation auf eine Temperatur zwischen 90 und 200°C, vorzugsweise etwa 100 und 170°C, abgekühlt und anschließend mit einem Ester einer aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dicarbonsäure, dessen alkoholische Komponente 1 bis 8 Kohlenstoffatome und dessen Säurekomponente 5 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, bzw. mit Tributyl- oder Trikresylphosphat bei Temperaturen zwischen 30 und 100°C bei Drucken zwischen 0,5 und 5 ata, vorzugsweise Atmosphärendruck, im Gegenstrom extrahiert, wobei der Ester in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß in dem anfallenden Extrakt der Gehalt an Acrylsäure ca. 5 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% beträgt, worauf man aus dem erhaltenen Extrakt Acrylsäure in Form einer konzentrierten wäßrigen Lösung von beispielsweise 70 Gew.-% abdestilliert und den verbleibenden Destillationsrückstand erneut zur Extraktion von acrylsäurehaltigem Reaktionsgas verwendet. Eine bevorzugte Ausführungsform dieses Verfahrens besteht darin, daß man aus dem acrylsäurehaltigen Extrakt vor der Destillation Acrolein bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei ca. 100 bis 140°C, austreibt und die Acroleindämpfe mit den vom Extraktionsmittel nicht absorbierten Bestandteilen des Reaktionsgases, welche hauptsächlich aus Wasserdampf sowie nicht umgesetztem Propylen und/oder Acrolein, Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Stickstoff bestehen, vereinigt. Aus dem erhaltenen Gasgemisch wird dann durch Kühlung auf ca. 20 bis 70°C überschüssiges Reaktionswasser und Formaldehyd partiell auskondensiert und das verbleibende Restgas zusammen mit frischem Propylen und/oder Acrolein erneut dem Oxidationsverfahren zugeführt.

Der Vorteil des geschilderten Verfahrens besteht darin, daß eine höherkonzentrierte wäßrige Acrylsäure von ca. 70 Gew.-% gewonnen werden kann und daß diese nur noch Spuren von Formaldehyd enthält (in den Beispielen ca. 0,1 und weniger als 1 Gew.-%). Nach wie vor ist jedoch ein gesonderter Verfahrensschritt zur vollständigen Abtrennung des Wassers und auch der Essigsäure von der Acrylsäure notwendig.

Die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, bestand in der Gewinnung einer Acrylsäure, die frei von Wasser, Acrolein, Formaldehyd und Essigsäure sein sollte.

Die Lösung gelingt mit einem Verfahren zur Gewinnung wasserfreier Acrylsäure, die durch katalytische Oxidation von Propylen und/oder Acrolein erhältlich ist, durch Gegenstromwäsche der Reaktionsgase mit einem hochsiedenden organischen inerten Lösungsmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Gegenstromwäsche mit einem extrem hydrophoben Lösungsmittel durchführt und das resultierende Lösungsmittel-Acrylsäuregemisch nach an sich bekannten Verfahren weiter aufarbeitet.

Im einzelnen führt man das Verfahren so durch, daß man die Reaktionsgase unter Vermeidung des Anfalls einer wäßrigen Phase mit hochsiedenden extrem hydrophoben Lösungsmitteln z.B. aus der Gruppe der aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffe oder Äther oder deren Gemische in einer Absorberkolonne im Gegenstrom wäscht und die resultierende Mischung aus hydrophoben Lösungsmitteln und Acrylsäure von den übrigen genannten Komponenten nach an sich bekannten Verfahren weiterbehandelt. Eine derartige Weiterbehandlung kann z.B. in einem sogenannten Desorber erfolgen, wobei das Lösungsmittel-Acrylsäuregemisch im Gegenstrom mit Stripgasen behandelt wird, wobei das Desorbergas in den Absorber zurückgeführt wird, und wobei aus dem Desorberablauf gegebenenfalls Essigsäure und Acrylsäure, die frei von Wasser, Acrolein und Formaldehyd ist, abdestilliert und das Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch nach Abtrennung des Maleinsäureanhydrids und esterartiger oligomerer Acrylsäuren erneut für die Absorption verwendet wird.

Um den Anfall einer wäßrigen Phase bei der Absorption zu vermeiden, müssen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Druck und Temperatur in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Reaktionsgase gewählt werden. Für die Absorption ist es günstig, eine möglichst niedrige Temperatur einzustellen, da die erwähnten extrem unpolaren Lösungsmittel kein sehr gutes Lösevermögen für Acrylsäure besitzen. Das heißt mit anderen Worten, wenn die Temperatur zu hoch gewählt wird, besteht die Möglichkeit eines Acrylsäureverlustes, der sich darin äußert, daß über Kopf des Absorbers Acrylsäure zusammen mit dem Wasser entweicht.

Je nach Wasserdampfgehalt der Reaktionsgase liegt die günstige Absorptionstemperatur bei Normaldruck zwischen etwa 30 und 80°C. Dieser Bereich verschiebt sich naturgemäß, wenn bei anderen Drucken absorbiert wird.

Als extrem unpolare hydrophobe organische Lösungsmittel bezeichnet man im erfindungsgemäßen Sinne solche, die keine nach außen wirkende polare Gruppe enthalten, die zum Beispiel in der Lage wäre, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Es handelt sich hierbei vornehmlich um inerte Fraktionen, wie die Mittelölfraktionen aus der Paraffindestillation, aber auch Äther, soweit deren an den Sauerstoffatomen gebundene Gruppen sperrig und groß genug sind, um die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs abzuschirmen, z.B. Diphenyläther, sodann Diphenyl und in bevorzugtem Maße Gemische aus Diphenyl und Diphenyläther, kurz "Diphyl" genannt. Ein besonders bevorzugter Vertreter der organischen Lösungsmittel ist im erfindungsgemäßen Sinne eine Mischung aus 75 % Diphenyläther und 25 % Diphenyl.

Als vorteilhaft für das Verfahren hat sich auch erwiesen, als inerte extrem hydrophobe Verbindungen Kohlenwasserstoffe bzw. Äther bzw. deren Gemische, sogenannte Wärmeträgeröle zu verwenden, deren Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb etwa 170°C und deren Viskosität bei Temperaturen im Bereich 30 bis 80°C unterhalb 10 Centistokes, vorzugsweise unter 3, liegen.

Die Lösungsmittel werden in solchen Mengen eingesetzt, daß der Absorberablauf zu ca. 10 Gew.-% Acrylsäure enthält. Der maximal erreichbare Gehalt hängt unter anderem von der Absorptionstemperatur, der Dimensionierung der Kolonne und von der gewünschten Absorptionsausbeute ab.

Im Absorberablauf sind nunmehr, bezogen auf reine Acrylsäure, höchstens noch 5 Gew.-% an Wasser und Spuren an Acrolein und Formaldehyd sowie geringe Mengen Essigsäure enthalten.

Das Restwasser und die geringen Acrolein- und Formaldehydmengen werden nunmehr im Rahmen der an sich üblichen Arbeitsmethoden entfernt. Vorzugsweise wird dies in einem Desorber durchgeführt, wobei mit einem Stripgas, z.B. Stickstoff oder auch Luft, in einer Desorberkolonne im Gegenstrom diese genannten Beimengungen aus

2098886/1264

5

2136396

dem acrylsäurehaltigen Lösungsmittel ausgetrieben werden. Die erforderliche Stripgasmenge richtet sich dabei vor allem nach der Desorptionstemperatur, die vorteilhaft um 20 bis 50°C oberhalb der Absorptionstemperatur bei gleichem Druck gewählt wird. In diesem Fall liegt die Stripgasmenge zwischen 5 und 25 Vol.-%, bezogen auf die Reaktionsgasmenge, um praktisch wasserfreie Acrylsäure im Lösungsmittel zu erhalten. Das Desorberabgas wird in die Absorberkolonne eingeleitet, damit mitgeführte Acrylsäuredämpfe darin erneut der Gegenstromextraktion unterzogen werden können.

Ein Vorteil bei diesem Verfahren besteht darin, daß je nach Wahl der Bedingungen ein mehr oder minder großer Anteil der Essigsäure im Absorber über Kopf abgehen kann. Es ist sogar möglich, bei der Kombination einer Absorption mit der im vorigen Absatz beschriebenen Desorption die Essigsäure bereits nahezu vollständig von der Acrylsäure zu trennen.

Die Aufarbeitung des Desorberablaufs richtet sich zum Teil danach, ob noch Essigsäure enthalten ist oder nicht. Ist die Essigsäure bei der Absorption und Desorption bereits entfernt worden, so kann aus dem Lösungsmittel unmittelbar die reine Acrylsäure abdestilliert werden. Wenn die Essigsäure noch zu geringen Prozentsätzen enthalten ist, so muß sie vor der Gewinnung der Acrylsäure aus der Mischung abdestilliert werden. Dies ist vorteilhafter als eine gemeinsame Abtrennung von Essigsäure und Acrylsäure mit anschließender destillativer Trennung der beiden Säuren, da die relativen Flüchtigkeiten in Gegenwart des Lösungsmittels günstig beeinflußt und das Vorliegen reiner Acrylsäure bei allzu hoher Temperatur vermieden werden kann.

Nach Abtrennung der Acrylsäure aus dem Lösungsmittel muß vor dessen Wiederverwendung für die Absorption das Maleinsäureanhydrid entzogen werden, um eine Anreicherung im Lösungsmittelkreislauf zu vermeiden. Verwendet man ein Lösungsmittel ausreichend hohen Siedepunkts (ca. 220°C), so kann das Maleinsäureanhydrid durch Destillation über Kopf einer Kolonne abgetrennt werden. Eine weitere Möglichkeit der Abtrennung des Maleinsäureanhydrids unabhängig vom Siedepunkt des Lösungsmittels besteht darin, eine flüssig-flüssig-Extraktion mit Wasser durchzuführen, wobei ohne Schwierigkeit in einer Extraktionsstufe nahezu das gesamte MSA als wäßrige konzentrierte Maleinsäurelösung gewonnen werden kann.

Bei allen Aufarbeitungsverfahren für Acrylsäure bilden sich esterartige oligomere Acrylsäuren. Beim vorliegenden Verfahren kann eine Anreicherung im Lösungsmittel vorteilhaft vermieden werden, wenn man das Lösungsmittel bei Temperaturen oberhalb 180°C vor dessen Wiederverwendung thermisch behandelt, wobei die Oligomeren aufspalten. Läßt man die entstehende Acrylsäure abdestillieren, so wird beispielsweise bei 230°C innerhalb von 20 Minuten eine praktisch vollständige Spaltung erzielt.

Zur Vermeidung von Anreicherungen ist es selbstverständlich auch möglich; nur Teilströme des Lösungsmittels vom MSA und esterartigen Oligomeren zu befreien.

Bei allen Aufarbeitungsverfahren werden in üblicher Weise Stabilisatoren für die Acrylsäure zugesetzt. Um eine Anreicherung dieser Zusätze und sonstiger praktisch nicht verdampfbarer Substanzen, z.B. polymerer, nicht esterartiger Acrylsäuren, im Lösungsmittel beim vorstehend geschilderten Verfahren zu verhindern, muß ein Teilstrom des Lösungsmittels durch Verdampfen gereinigt werden. Dieser Verfahrensschritt des Verdampfens kann vorteilhaft mit der Spaltung der esterartigen oligomeren Acrylsäuren kombiniert werden.

Anhand der Zeichnung soll das Verfahren im folgenden detailliert in einer speziellen Ausführungsform erläutert werden:

Das aus der Oxidationsstufe kommende 200 bis 300°C heiße Reaktionsgas aus der Acrolein- und/oder Propylensäureoxidation, das neben Acrylsäure unter anderem Wasserdampf, Acrolein, Formaldehyd, Essigsäure, Maleinsäureanhydrid und wie eingangs erwähnt Inertgas enthält, wird über Leitung 1 der Absorberkolonne 2 zugeleitet, in der zunächst das Reaktionsgas mit Hilfe eines oder mehrerer Kreisläufe 3 und Kühler 4 direkt mit Lösungsmittel auf die bei der Absorption gewünschte Temperatur gequenscht wird. Auf den Kopf der Absorberkolonne 2, die beispielsweise mit Füllkörpern gefüllt oder mit Böden ausgestattet sein kann, wird das Lösungsmittel über Leitung 5 aufgegeben, das aus den Reaktionsgasen unter anderem die Acrylsäure im Gegenstrom auswäscht. Die nicht absorbierten Bestandteile des Reaktionsgases mit Spuren von Lösungsmittel verlassen die Absorberkolonne über Leitung 6. Zur

Rückgewinnung der Lösungsmittelanteile und Gewinnung von Bestandteilen des Reaktionsgases kann das aus dieser Absorberkolonne stammende Abgas weiterbehandelt werden, z.B. durch Nachkühlung. Der Flüssigkeitsablauf der Absorberkolonne 2, der im wesentlichen die Acrylsäure, Lösungsmittel und einige eingangs erwähnte Bestandteile enthält, wird über Leitung 7 gegebenenfalls unter Kühlung oder Erwärmung im Wärmeaustauscher 8 auf den Kopf der Desorberkolonne 9, die beispielsweise eine Füllkörper- oder Bodenkolonne sein kann, geleitet. Über Leitung 10 wird Stripgas der ablaufenden Flüssigkeit entgegengeblasen. Das Desorberabgas (das gebrauchte Stripgas) wird über Leitung 11, gegebenenfalls über Leitung 12 oder 13, in die Absorberkolonne 2 geführt. Bei der Strippung werden noch im Absorberablauf enthaltenes Wasser, Acrolein und Formaldehyd praktisch vollständig entfernt. Auch Essigsäure kann hierbei wie eingangs erwähnt ausgetrieben werden.

Der Flüssigkeitsablauf der Desorberkolonne 9 wird der Destillationskolonne 15, die beispielsweise eine Glockenbodenkolonne sein kann, über Leitung 14 zugeführt. Am Kopf der Destillationskolonne 15 wird über Leitung 16 reine Acrylsäure abgezogen. Ist noch Essigsäure im Flüssigkeitsablauf der Desorberkolonne 9 enthalten, so wird dieser Ablauf zunächst über Leitung 18 der Destillationskolonne 19, die beispielsweise eine Glockenbodenkolonne sein kann, zugeführt, dort von Essigsäure befreit (Leitung 20) und über Leitung 21 dann erst der Destillationskolonne 15 zugeleitet.

Der Flüssigkeitsablauf der Kolonne 15 wird über Leitung 17 der Destillationskolonne 22, die beispielsweise eine Bodenkolonne sein kann, zugeführt und dort vom MSA befreit (Leitung 23). Die Hauptmenge des Lösungsmittels aus dem Sumpf der Kolonne 22 wird über Leitung 5 auf den Kopf der Absorberkolonne 2 zurückgeführt. Ein Teilstrom wird über Leitung 27 der Lösungsmittelreinigung 25, die beispielsweise aus einem Umlaufverdampfer besteht, zugeleitet, in der das Lösungsmittel unter gleichzeitiger Spaltung der esterartigen oligomeren Acrylsäuren abdestilliert und von Rückständen abgetrennt wird, die über Leitung 27 abgeleitet werden. Das acrylsäurehaltige, destillierte Lösungsmittel wird beispielsweise über Leitung 26 der Absorberkolonne 2 in der Mitte wieder zugeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist einschließlich der bevorzugten Ausführungsformen gegenüber den Verfahren des Standes der Technik eine Reihe entscheidender Vorteile auf. Durch Verwendung extrem hydrophober Lösungsmittel und den an sich bekannten Aufarbeitungsmethoden speziell in der Desorptionsstufe kann ein acrylsäurehaltiges Lösungsmittel gewonnen werden, das praktisch frei von Wasser, Acrolein und Formaldehyd ist. Es ist dabei sogar möglich, das acrylsäurehaltige Lösungsmittel nahezu frei von Essigsäure zu erhalten, so daß unmittelbar reine Acrylsäure aus dem Lösungsmittel destillativ gewonnen werden kann. Wesentlich ist außerdem, daß es sich bei den gefundenen Lösungsmitteln um Stoffe handelt, die thermisch und chemisch äußerst stabil sind. Wegen der thermischen Stabilität können z.B. die mehr als 200°C heißen Reaktionsgase aus der Oxidation ohne Vorkühlung im Gegensatz zum Stand der Technik direkt mit dem Lösungsmittel in Kontakt gebracht werden. Es ist nämlich unmöglich, mit den gemäß Stand der Technik verwendeten hochsiedenden Estern derartig hohe Temperaturen einzuhalten, da hierbei bei den Estern bereits eine thermische Spaltung möglich ist. Weiterhin ist das neue Verfahren von einer hohen Wirtschaftlichkeit.

Beispiel 1 (siehe dazu Abb.)

2692 Nl Reaktionsgas, das 2,52 Vol.-% Acrylsäure, 0,168 Vol.-% Essigsäure, 0,25 Vol.-% Formaldehyd, 0,07 Vol.-% Acrolein, 10,2 Vol.-% H₂O-Dampf, 0,115 Vol.-% Maleinsäureanhydrid, der Rest Inerte wie N₂, CO₂, CO, Propylen usw. enthält, gelangt mit einer Temperatur von ca. 220°C in den Unterteil einer Absorptionskolonne (2), bestehend insgesamt aus 34 Glockenböden und 2 Kreisläufen zur Abführung von Wärme. Auf den Kopf der Gegenstromabsorptionskolonne wird (Leitung 5) als hochsiedendes unpolares Lösungsmittel eine Mischung aus 75 % Diphenyläther und 25 % Biphenyl mit einer Temperatur von 50 bis 53°C gegeben, und zwar 1,98 kg/h. Dieses Lösungsmittel ist mit Phenolthiazin stabilisiert, um Polymerisation von Acrylsäure zu verhindern. Im Unterteil der Absorberkolonne wird durch Umwälzen der Lösung über einen Wärmeaustauscher das Reaktionsgas auf 50 bis 60°C abgekühlt. Ferner wird hierbei die auf dieser Stufe anfallende Absorptionswärme abgeführt. Dieser Vorgang wird in der zweiten Absorptionsstufe zur weiteren Abführung von Absorptionswärme wiederholt. Der

Absorberablauf enthält bezogen auf 100 % ACS ≤ 5 % H_2O . Der Absorberablauf (7) wird mit Wärmetauscher (8) auf eine Temperatur von 95 bis $100^\circ C$ gebracht und auf den Kopf der Desorberkolonne (9) gegeben, die insgesamt 18 Glockenböden enthält. Über Leitung (10) wird in die Desorberkolonne 360 Nl/h Stripgas (= Stickstoff oder Luft) gegeben. Das Stripgas strippt das Wasser vollständig und die Essigsäure weitgehend aus der Lösung. Das Stripgas wird dann in die Absorberkolonne zurückgeleitet (Leitung (13)), in der im wesentlichen nur die im Stripgas noch mitgehende Acrylsäure wieder absorbiert wird.

Das aus der Absorberkolonne (2) über Leitung (6) abgehende Abgas wird auf eine Temperatur von ca. $15^\circ C$ abgekühlt, so daß das partialdruckmäßig aus der Absorberkolonne mitgehende Lösungsmittel aus dem kondensierten Wasser abgeschieden wird und in den Lösungsmittelkreis zurückgegeben wird. Das Abgas (6) enthält praktisch alle unterhalb der Acrylsäure siedenden Leichtsieder, wie u.a. Acrolein, Formaldehyd, Wasser. Die Acrylsäureverluste im Abgas liegen bei 1 %.

Der Desorberablauf gelangt in die Acrylsäurekolonne (15), in der unter Vakuum alle Leichtsieder bis einschließlich Acrylsäure gemeinsam abgezogen werden (16), wobei sich eine ca. 99 %ige Acrylsäure mit 0,5 % Essigsäure und ca. 0,1 % H_2O ergibt. Der Sumpf wird dann zur Ausschleusung von Maleinsäureanhydrid in die Maleinsäureanhydridkolonne (22) gegeben, wo unter Vakuum Maleinsäureanhydrid über Kopf (23) abgezogen wird. Das Lösungsmittel wird nach Abkühlung auf 50 bis $53^\circ C$ über Leitung (5) wieder auf den Kopf der Absorberkolonne gegeben, womit der Kreis geschlossen ist. In einem Teilkreis wird über Leitung (24) eine Teilmenge von ca. 5 % des Lösungsmittels abgezogen und einer Lösungsmittelreinigung (25) unterworfen. In dieser Lösungsmittelreinigung wird das Lösungsmittel bei einer Temperatur von $258^\circ C$ über Kopf destilliert, wobei gleichzeitig die in sehr geringer Menge enthaltene Diacrylsäure nahezu vollständig gespalten wird und als Acrylsäure mit dem Lösungsmittel über Kopf destilliert. Das Destillat wird über Leitung (26) in die Absorberkolonne zurückgegeben.

Beispiel 2

Zusammensetzung des Reaktionsgases wie Beispiel (1), nur H_2O -Gehalt jetzt 15,0 Vol.-%. Die Verfahrensführung ist ähnlich wie im Beispiel 1 angegeben. Auf den Kopf der Gegenstromabsorptionskolonne (5) wird 2,5 kg/h Lösungsmittel (Gemisch aus 75 % Diphenyläther und 25 % Biphenyl) mit einer Temperatur von $58^{\circ}C$ gegeben. Die weitere Aufarbeitung ist analog Beispiel 1; lediglich die Desorbertemperatur ist leicht erhöht auf 100 bis $105^{\circ}C$. Es resultiert eine ca. 99 %ige Acrylsäure mit ca. 0,7 % Essigsäure und 0,1 % H_2O . Die Acrylsäureverluste liegen bei 1 % Acrylsäure (im Abgas).

Beispiel 3

Zusammensetzung des Reaktionsgases wie Beispiel 1, nur Essigsäuregehalt jetzt 0,3 Vol.-% Essigsäure. Die Verfahrensführung ist ähnlich wie in Beispiel 1 angegeben. Auf den Kopf der Gegenstromabsorptionskolonne (5) wird 2,5 kg/h Lösungsmittel (Gemisch aus 75 % Diphenyläther und 25 % Biphenyl) mit einer Temperatur von 50 bis $53^{\circ}C$ gegeben. Die Desorbertemperatur ist gegenüber Beispiel 1 auf eine Temperatur von 75 bis $80^{\circ}C$ zurückgenommen. Die über Leitung (10) zugeführte Stripgasmenge beträgt 250 Nl/h. Der Desorberablauf gelangt über Leitung (18) in die Essigsäurekolonne (19), in der 11 g Essigsäure und 1 g H_2O gemeinsam über Kopf abgezogen werden. Der Sumpf enthält die essigsäure- und wasserfreie Acrylsäure in der Lösung und wird über Leitung (21) in die Acrylsäurekolonne (15) gegeben. Hier wird eine über 99 %ige Acrylsäure praktisch vollständig abgezogen. Ungefähr 0,5 bis 1 % Acrylsäureverluste treten im Abgas (Leitung (6)) auf. Ferner tritt ca. 10,5 g Essigsäure ebenfalls über Leitung (6) im Abgas auf. Die weitere Verfahrensweise erfolgt wie im Beispiel 1 angegeben.

M

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung wasserfreier Acrylsäure, die durch katalytische Oxidation von Propylen und/oder Acrolein erhältlich ist, durch Gegenstromwäsche der Reaktionsgase mit einem hochsiedenden inerten Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gegenstromwäsche mit einem extrem hydrophoben Lösungsmittel durchführt und das resultierende Lösungsmittel-Acrylsäuregemisch weiter nach an sich bekannten Verfahren aufarbeitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als extrem hydrophobe Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe der Mittelölfraktion, Wärmeträgeröle mit Siedepunkten bei Normaldruck oberhalb 170°C oder Diphenyläther, Diphenyl und/oder deren Gemische verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die heißen Reaktionsgase mit den Lösungsmitteln direkt kühlt.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als an sich bekanntes weiteres Aufbereitungsverfahren eine Desorberkolonne nachschaltet.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Desorberstufe in einer weiteren Kolonne Essigsäure und Acrylsäure destillativ nacheinander abdestilliert.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

He

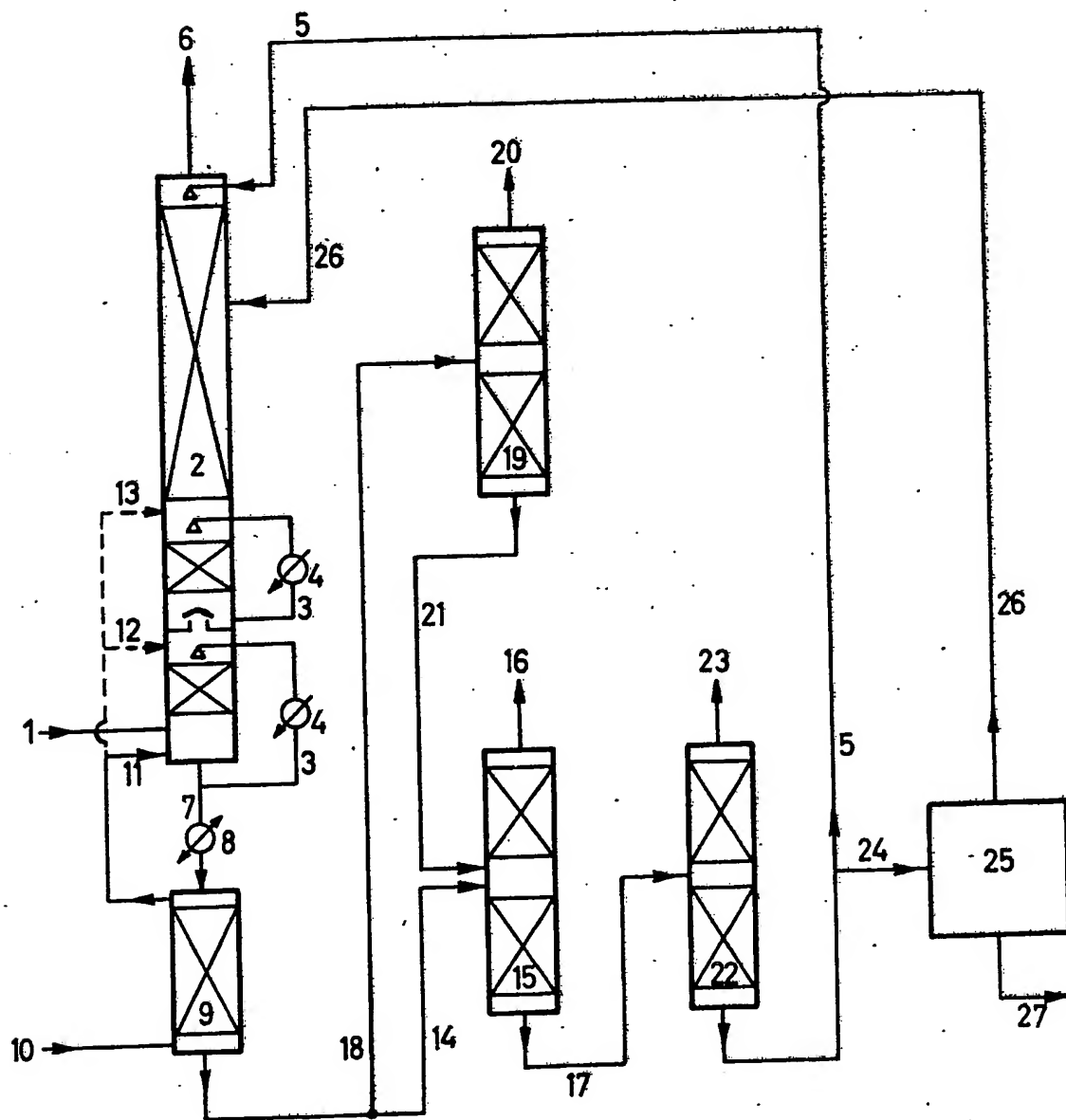
Zeichn.

12
Leerseite

- B .

2136396

12 21 AP: 21.07.71 OT: 04.02.73



20988671264

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.